

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **13 FEV. 1998**

**PRIORITY DOCUMENT**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planché', enclosed within a large, hand-drawn oval.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

**SIEGE**

26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30



**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

06 FEV 1997

97 01350 -

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

75  
6 FEV 97

1

**NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

**CABINET REGIMBEAU  
26, Avenue Kléber  
75116 PARIS**

n° du pouvoir permanent

références du correspondant

téléphone

235999 D16520 PR

01 45 00 92 02

☐ brevet d'invention ☐ certificat d'utilité n°

date

**2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle**

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande  
de brevet européen

☐ demande initiale

☐ brevet d'invention

**Établissement du rapport de recherche**

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

**Produit composite poreux de haute surface spécifique, procédé de préparation et électrode  
pour ensemble électrochimique formée d'un film composite poreux**

**3 DEMANDEUR (S)**

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

1. ELECTRICITE DE FRANCE (SERVICE NATIONAL)
2. BOLLORE TECHNOLOGIES

Forme juridique

1. ETABLISSEMENT PUBLIC A CARACTERE  
INDUSTRIEL ET COMMERCIAL, 2. SOCIETE  
ANONYME

Nationalité (s)

1. 2. Française

Adresse (s) complète (s)

1. 2, rue Louis-Murat 75008 PARIS,
2. ODET 29000 QUIMPER

Pays

FR  
FR

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

**4 INVENTEUR (S)** Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

**5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES**

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

**6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE**

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

**7 DIVISIONS**

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

**8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

*SGGorey*

n° 92-1142

210

*[Signature]*



# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

## DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

### DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

97 01350

TITRE DE L'INVENTION : **Produit composite poreux de haute surface spécifique, procédé de préparation et électrode pour ensemble électrochimique formée d'un film composite poreux**

### LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

1. ELECTRICITE DE FRANCE (SERVICE NATIONAL)
2. BOLLORE TECHNOLOGIES

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**PENNEAU Jean-François**  
27, rue Bernard Palissy  
77210 Avon, FR

**CAPITAINE François**  
47 Bourg  
29170 Pleuven, FR

**LE GOFF Philippe**  
Bâtiment A  
36, avenue Thiers  
77000 Melun, FR

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

12 mai 1997

CABINET REGIMBEAU

L'invention concerne un produit composite poreux, notamment sous forme de film, de haute surface spécifique et un procédé de préparation d'un tel produit.

5 Elle concerne également le produit composite précurseur utile pour la réalisation dudit procédé.

Elle concerne également l'application du produit composite poreux sous forme de film comme électrode pour l'ensemble de la filière électrochimique, et l'application en général du produit composite poreux, de haute surface spécifique, dans le domaine des membranes sélectives, de l'emballage ou de la catalyse.

10 On connaît déjà notamment par la demande de brevet EP-A-283 187 des films poreux de basse densité obtenus par filage à température de fusion d'un mélange d'un premier polymère thermoplastique et d'un second polymère thermoplastique puis élimination du second polymère au moyen d'un solvant approprié. Un tel film poreux peut être utilisé pour des applications diverses notamment dans le domaine de la filtration ou de la séparation.

La demande de brevet EP-A-430 439 décrit un procédé pour améliorer la réalisation de tels films, dans lequel un mélange d'un premier polymère thermoplastique et d'un second polymère thermoplastique, non miscible, est extrudé à travers une filière, puis élimination au moyen d'un solvant du polymère non miscible, le procédé étant caractérisé en ce qu'une plaque barrière perforée est interposée en amont de la filière, de façon à obtenir une structure poreuse comprenant une zone longitudinale de faible porosité et une autre zone longitudinale de porosité plus élevée.

25 On connaît par ailleurs les électrodes polarisables utilisables dans les condensateurs électriques de type double couche, capables d'être chargées avec, ou de décharger, une quantité de charge électrique importante.

Les électrodes polarisables utilisables dans les supercondensateurs sont à base d'un matériau idéalement polarisable, léger et possédant une importante surface d'échange, tel que le charbon actif qui est un matériau carboné à haute surface spécifique, notamment supérieure à 1000 m<sup>2</sup>/g.

Pour qu'une électrode présente le maximum d'efficacité, elle doit posséder une proportion de masse active maximum et une accessibilité à cette masse optimum. Cette dernière propriété implique qu'elle ait une structure poreuse ouverte. C'est le cas par exemple des électrodes en tissu activé : on fabrique un tissu de charbon actif à partir d'un tissu à base de viscose ou de polyacrylonitrile qui est carbonisé puis activé.

Toutefois, de telles électrodes sont d'un prix élevé et présentent une épaisseur importante et irrégulière (supérieure à 300  $\mu\text{m}$ ). De plus, bien qu'une telle réalisation permette, au moins théoriquement, de mettre en oeuvre une technologie de bobinage, il s'avère en pratique qu'une telle mise en oeuvre est délicate.

On peut également obtenir des électrodes dont la proportion de masse active est très élevée (généralement supérieure à 98 %) par frittage. On mélange mécaniquement du charbon actif et différents additifs, notamment du noir conducteur avec un liquide jusqu'à obtention d'une suspension. La solution obtenue est versée sur une paroi filtrante qui est mise sous vide partiel. Après un certain temps, l'ensemble des composants est déposé de façon homogène sur la paroi filtrante, alors que le liquide est passé à travers cette paroi. Le vide partiel crée une certaine cohésion entre les composants, équivalent à un compactage sous pression. L'électrode est le matériau sec récupéré sur la paroi.

Cependant, comme précédemment, cette technologie présente de nombreux inconvénients. Notamment elle se prête difficilement à la mise en oeuvre d'une technologie de bobinage, l'épaisseur, l'homogénéité et la régularité des électrodes sont difficilement contrôlables. De plus, les procédés sont limités dans le choix des polymères. En particulier, les polyoléfines ne peuvent être utilisées.

On peut également mélanger mécaniquement la charge carbonée avec un polymère liant en faible proportion par exemple 3 % de Téflon, jusqu'à obtention d'une pâte très visqueuse, puis lamination pour avoir une feuille que l'on découpe à l'emporte-pièce pour réaliser une électrode.

Ce procédé conduit aux mêmes inconvénients que les réalisations précédentes.

On cite également un procédé de fabrication par enduction dans lequel on mélange la charge active et un ou plusieurs additifs tels qu'un polymère liant, à un solvant jusqu'à l'obtention d'une pâte de viscosité contrôlée. Celle-ci est enduite sur une feuille support qui peut servir par la suite de collecteur de courant. La feuille passe dans un four pour l'évaporation du solvant.

Le dépôt peut être relativement mince (jusqu'à quelques microns) et homogène, et la proportion de masse active est élevée.

Il s'agit néanmoins d'un procédé difficile à mettre en oeuvre.

On connaît aussi les électrodes sous forme de films, notamment des films de polyoléfines permettant de mettre en oeuvre une technologie de

bobinage.

Ces électrodes polarisables sont à base d'un matériau carboné, par exemple un charbon actif à haute surface spécifique, notamment à 1000 m<sup>2</sup>/g et d'un liant tel que les polyoléfines, notamment le polyéthylène, le  
5 polypropylène ou d'autres polymères tels que les polyesters, les polycarbonates, les polyimides.

On a par exemple proposé des électrodes polarisables utilisant un liant de polyéthylène ou de polypropylène et une poudre de charbon actif (JP-A-22062/92).

10 Cependant, les électrodes polarisables à base d'un liant tel que le polyéthylène ou le polypropylène présentent une très faible porosité.

De tels phénomènes se produisent également avec les autres liants cités ci-dessus.

Il serait donc souhaitable de réaliser des électrodes poreuses  
15 formées d'un liant et de charges à haute surface spécifique pouvant être produites en grande quantité permettant de mettre en oeuvre une technologie de bobinage.

Le but de la présente invention est précisément de proposer une solution à ce problème technique.

20 Un objet de la présente invention est de proposer de nouveaux produits composites poreux ayant une haute surface spécifique.

Un autre objet de la présente invention est de proposer des films composites de haute surface spécifique permettant de mettre en oeuvre une technologie de bobinage.

25 Un autre objet de la présente invention est de permettre d'utiliser un choix de polymères étendu.

Un autre objet de la présente invention est de proposer des produits ou films composites poreux de faible coût de fabrication.

30 Un autre objet de la présente invention est de permettre d'obtenir des produits de forme variée du fait de la technique d'extrusion utilisée pouvant être mise en oeuvre, tels que tubes, joncs, films ou tout autre objet extrudé.

Un autre objet de la présente invention est de proposer des électrodes carbonées sous forme de films poreux idéalement polarisables de  
35 faible épaisseur, homogène, et qui présentent une proportion de masse active très élevée.

Un autre objet de la présente invention concerne les applications des produits composites poreux comme membrane sélective, films

d'emballage, films isolants.

En premier lieu l'invention concerne un produit composite poreux de haute surface spécifique, caractérisé en ce qu'il est formé d'un matériau polymérique et d'une ou plusieurs charges de haute surface  
5 spécifique, ledit produit étant susceptible d'être obtenu par extrusion.

Par l'expression "produit", on entend un ensemble dont la cohésion est suffisante pour qu'il conserve son intégrité sans qu'il soit supporté.

Il est remarquable de noter que les produits selon l'invention  
10 présentent une structure originale du fait de la très grande homogénéité de la répartition de la charge de haute surface spécifique dans le matériau polymérique.

L'expression "susceptible d'être obtenu par extrusion" signifie que le produit composite présente les caractéristiques d'un produit extrudé.

15 Il s'agit donc de produits fondamentalement différents de ceux qui peuvent être obtenus par la technique d'enduction telle qu'elle a été décrite dans le préambule de la description.

Une des caractéristiques essentielles du produit composite poreux selon l'invention est qu'il présente une surface spécifique élevée.

20 La surface spécifique est évaluée par la mesure "BET" telle que décrite par exemple dans la publication Technique de l'ingénieur Pbis 45-1 (Etude de structure - mesure de surface spécifique) Jean Charpin et Bernard Rasneur

25 La surface spécifique du produit composite poreux selon l'invention est supérieure à environ  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  et de préférence supérieure à  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Outre la surface spécifique BET élevée et les propriétés mécaniques, ces produits sont remarquables par le fait que la capacité électrochimique est supérieure à  $2 \text{ F/g}$ , de préférence supérieure à  $10 \text{ F/g}$ .

30 Dans le cas des produits composites poreux sous forme de films, on notera que ces films présentent des propriétés mécaniques remarquables qui permettent de les mettre en oeuvre par la technologie du bobinage. En général, ces films présentent une résistance à la traction à la rupture supérieure à  $4 \text{ MPa}$ , avantageusement supérieure à  $6 \text{ MPa}$  à température  
35 ambiante.

Parmi les charges de haute surface spécifique convenant pour la réalisation de tels produits composites, on cite notamment les matériaux carbonés, les particules minérales et métalliques de haute surface spécifique



telles que par exemple les métaux de Raney, les oxydes de terres rares, les céramiques poreuses, les perlites, zéolites, argiles.

Les propriétés requises pour un matériau carboné sont une surface développée par unité de poids élevé, une faible résistance électrique, une bonne stabilité électrochimique.

Les matériaux carbonés peuvent se présenter sous forme de poudres et sont obtenus par exemple à partir de brai de pétrole, de résines phénoliques, de coquilles de noix de coco et d'autres produits organiques.

Un charbon actif présente notamment une surface spécifique (BET) comprise entre 300 et 3000 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure à 1000 m<sup>2</sup>/g.

Le matériau polymérique est formé d'élastomères ou de polymères thermoplastiques qui sont insolubles dans les solvants aqueux et/ou organiques et qui assurent la cohésion du produit (polymères ou élastomères de structure) et de polymères ou élastomères thermoplastiques à groupements polaires qui subsistent dans le produit après la mise en oeuvre du procédé de fabrication qui conduit audit produit ou film poreux.

Parmi les élastomères ou polymères insolubles, on cite notamment les polyoléfines telles que les polypropylènes, les polyéthylènes, les copolymères d'éthylène et de propylène. Ces polyoléfines sont telles qu'elles peuvent être produites sous forme de films et sont bien connues notamment en tant que films d'emballage. Il s'agit par exemple de polyéthylène de basse ou haute densité comprenant éventuellement à titre de copolymère une proportion plus ou moins importante d'une alpha-oléfine.

Il peut s'agir également de polyamides tels que les polyéthers bloc polyamide, de polyimides, de copolymères vinyliques à forte proportion de monomères d'éthylène tels que le polyéthylène vinylacétate à forte proportion de monomères d'éthylène, des polymères acryliques, les polymères aromatiques comme les polystyrènes tels que le copolymère polystyrène-butadiène, des polymères fluorés tels que le polyfluorure de vinylidène, des copolymères formés à partir des monomères appartenant à l'une des familles citées ci-dessus, par exemple les copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène.

De préférence, les élastomères ou polymères thermoplastiques insolubles dans les solvants sont choisis dans le groupe des polyoléfines.

Parmi les polymères solubles, on cite notamment les polymères qui sont solubles dans les solvants suivants : l'eau, les alcools, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofuranne, l'acétone.

Sous réserve bien entendu que le degré de polymérisation soit approprié à une élimination par solvant, les polymères solubles sont notamment choisis parmi les polyéthers tels que le polyoxyéthylène, le polyoxypropylène, les polyalcools tels que l'alcool polyvinylique, les  
5 copolymères éthylène alcool vinylique.

On cite également les polymères qui peuvent être calcinés selon les méthodes habituelles.

Les polymères calcinables correspondent aux polymères solubles dans les solvants cités ci-dessus et peuvent être encore choisis parmi les  
10 polymères dont la température de décomposition est inférieure à celle du polymère ou élastomère de structure, par exemple la cellulose.

Le choix de ces polymères peut être effectué de manière connue par des tests simples à la portée de l'homme du métier.

De préférence, le produit composite comprend au moins 20 % en  
15 poids de charges, avantageusement entre 30 et 90 %, de préférence entre 50 et 85 %.

Une autre caractéristique du produit composite poreux selon l'invention réside dans le fait qu'il se présente sous une forme homogène et régulière, c'est-à-dire que les charges sont intimement mélangées au  
20 matériau polymérique, à la différence par exemple des feuilles obtenues par enduction d'un mélange de charges carbonées avec une faible proportion de polymère liant du type polytétrafluoroéthylène.

Les produits composites selon l'invention peuvent se présenter sous la forme d'un film et présentent l'avantage de pouvoir être mis en  
25 oeuvre selon la technologie du bobinage.

Ces films évitent l'utilisation d'un support.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un produit composite tel qu'il est décrit précédemment, caractérisé en ce que :

a) on forme un mélange comprenant un ou plusieurs  
30 polymères insolubles, un ou plusieurs polymères solubles ou calcinables, une ou plusieurs charges à haute surface spécifique,

b) on extrude ledit mélange de façon à former un produit précurseur extrudé,

c) on élimine le ou les polymères solubles ou calcinables du  
35 produit précurseur extrudé,

d) on récupère le produit composite poreux.

Ledit procédé est donc un procédé d'extrusion-élimination

permettant d'obtenir un produit composite poreux de haute surface spécifique.

5 Par l'expression "élimine" on entend qu'une partie substantielle des polymères solubles ou calcinables est évacuée pour former des pores, étant entendu qu'il est peu probable d'éliminer totalement ces polymères du fait notamment de leur affinité pour le charbon actif.

10 Dans la phase a) du procédé, on mélange de façon homogène que ce soit par mise en solution ou suspension, l'ensemble des constituants, à savoir un ou plusieurs polymères insolubles en solvant et qui correspondent au matériau polymérique formant la structure du produit composite, un autre polymère ou d'autres polymères solubles en solvant ou calcinables et une ou plusieurs charges à haute surface spécifique sachant que les polymères assurant la cohésion du produit composite (polymères insolubles) ainsi que les charges à haute surface spécifique ne sont pas éliminés lors de l'étape c).  
15 Le mélange peut également être réalisé au moyen de l'extrudeuse permettant de mettre en oeuvre l'étape b).

Parmi les polymères solubles qui seront éliminés lors de l'étape c), on peut choisir tous les polymères solubles qui peuvent être mélangés selon l'étape a), et l'on cite notamment les polymères qui sont solubles par exemple  
20 dans l'eau, les alcools, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofuranne, l'acétone.

Sous réserve bien entendu que le degré de polymérisation soit approprié à une élimination par solvant, les polymères solubles sont notamment choisis parmi les polyéthers tels que le polyoxyéthylène, le  
25 polyoxypropylène, les polyalcools tels que l'alcool polyvinylique, les copolymères éthylène alcool vinylique.

En tant que polymères qui peuvent être éliminés pour former des pores, on cite également les polymères qui peuvent être calcinés selon les méthodes habituelles.

30 Les polymères calcinables peuvent être choisis parmi les polymères dont la température de décomposition est inférieure à celle du polymère ou élastomère de structure, par exemple la cellulose.

Le choix de ces polymères peut être effectué de manière connue par des tests simples à la portée de l'homme du métier.

35 Le mélange des différents constituants du produit est effectué à température appropriée, notamment au moyen d'une extrudeuse. Dans ce cas, les étapes a) et b) sont effectuées simultanément pour donner un produit intermédiaire précurseur présentant une très faible surface spécifique BET

(inférieure à 1 m<sup>2</sup>/g environ).

Le produit précurseur peut être extrudé à nouveau sous la forme d'un film, notamment un film mince dont l'épaisseur est inférieure à environ 300 µm.

5 Selon une variante avantageuse, l'étape b) est donc effectuée en deux étapes :

- une première étape d'extrusion (i) consistant à former des granulés,
- une seconde étape d'extrusion (ii) consistant à former un film.

10 La première étape est avantageusement effectuée dans une extrudeuse baxis co-rotative, avec une filière à joncs par exemple, alors que la seconde étape est avantageusement effectuée dans une extrudeuse monovis avec une filière plate.

15 Le produit précurseur extrudé, soit sous forme de granulés, soit sous forme de films est ensuite soumis à l'étape c) d'élimination permettant d'évacuer le polymère soluble.

Cette étape d'élimination peut être effectuée notamment par solubilisation du polymère soluble par mise en contact de celui-ci avec un solvant approprié.

20 On peut également effectuer une calcination selon un procédé connu qui consiste à monter lentement la température jusqu'à la température de dégradation du polymère à éliminer.

25 Les produits sont ensuite récupérés et présentent une surface spécifique "BET" supérieure à environ 10 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure à environ 20 m<sup>2</sup>/g.

30 L'invention a donc également pour objet les produits composites poreux de haute surface spécifique formés d'un matériau polymérique et d'une ou plusieurs charges de haute surface spécifique, caractérisés en ce qu'ils sont susceptibles d'être obtenus par le procédé d'extrusion-élimination tel que décrit ci-dessus.

35 La présente invention a également pour objet les produits précurseurs obtenus avant l'étape d'élimination, ces produits précurseurs utiles notamment pour la réalisation du procédé décrit ci-dessus comprennent un ou plusieurs polymères insolubles en solvant, un autre ou d'autres polymères solubles en solvant ou calcinables et une ou plusieurs charges à haute surface spécifique.

De préférence, le rapport en poids polymères insolubles/polymères solubles ou calcinables est compris entre 0,1 et 5,

avantageusement 0,1 et 2.

De préférence, la proportion de charges à haute surface spécifique dans le mélange hors solvant conduisant au produit précurseur est compris entre 20 et 60 % en poids.

5 L'invention est également relative à une électrode sous forme de film formée d'un produit composite poreux de haute surface spécifique selon l'invention.

En général, ces électrodes sous forme de films poreux peuvent être utilisées pour la réalisation d'ensembles électrochimiques tels que des accumulateurs, des condensateurs double couche ou supercondensateurs.

Les supercondensateurs sont formés de manière connue de deux électrodes polarisables et d'un séparateur imprégné par un électrolyte. On désigne ces ensembles également par le terme de condensateur double couche électrolytique.

15 Les électrodes selon l'invention améliorent de façon considérable la capacité des films notamment par la proportion très élevée de masse active qui peut être obtenue.

On cite notamment les domaines d'application suivants :

- Electrodes poreuses pour le stockage électrochimique de l'énergie [générateurs électrochimiques, accumulateurs rédox, accumulateurs à air, condensateurs double couche ou supercondensateurs électrochimiques, piles à combustible].

25 - Electrodes poreuses pour les procédés d'électrodialyse [production d'eau potable, production de sel à partir d'eau de mer, déminéralisation des produits organiques (lactocérums, lait, vin,...), dessalement des eaux de consommation, adoucissement des eaux de chaudière, décontamination des effluents de centrales nucléaires].

30 - Electrodes poreuses pour les procédés de déionisation capacitive [production d'eau potable, production de sel à partir d'eau de mer, déminéralisation des produits organiques (lactocérums, lait, vin,...), dessalement des eaux de consommation, adoucissement des eaux de chaudière, décontamination des effluents de centrales nucléaires].

35 - Electrodes poreuses pour les procédés d'électrolyse [production de chlore et de soude, électrolyse de l'eau, production d'acide et de base à partir d'un sel].

- Electromembranes pour les procédés de dialyse et d'électrodialyse [production d'eau potable, production de sel à partir d'eau de mer, déminéralisation des produits organiques (lactocérums, lait, vin,...),

dessalement des eaux de consommation, adoucissement des eaux de chaudière, décontamination des effluents de centrales nucléaires].

- Electromembranes pour les procédés de filtration [électrofiltration sélective des produits organiques, microfiltration].

5 L'invention concerne également l'application de ces produits composites sous forme de granulés ou de films :

- aux méthodes de filtration et d'adsorption par exemple, déhumidification d'ambiances gazeuses ou liquides, l'adsorption sélective (physique et/ou chimique), tamis moléculaires, filtration d'air pollué,

10 - à la catalyse,

- aux échanges d'énergie (par exemple l'isolation thermique ou phonique, les échangeurs thermiques),

- à l'emballage, notamment l'emballage de produits fragiles nécessitant une perméabilité sélective.

15 L'invention est maintenant illustrée par les exemples suivants donnés à titre indicatif :

#### Exemple 1 :

20 Les proportions massiques des composés (poudres) de départ sont les suivantes :

- charbon actif 40% (de surface spécifique 1250 m<sup>2</sup>/g)
- copolymère éthylène propylène 20%
- polyoxyéthylène 40% (POE 300 000).

25 L'ensemble des constituants en poudre est mélangé de façon la plus homogène possible, par mélange au moyen d'une extrudeuse bavis co-rotative de longueur 40D, avec deux zones de malaxage et trois zones de transport. La machine utilisée est une bavis de diamètre 58 mm, et le profil de température utilisé est le suivant: 50/120/120/110/110/100/100/120/120/150/170.

Pression filière : 8 MPa

30 Nombre de tours par minute : 85

Débit : 34 kg/h.

Les granulés obtenus sont introduits dans une monovis de longueur 30D pour l'extrusion d'un primaire. La machine utilisée est une bavis de diamètre 30 mm et le profil de température utilisé est le suivant :

35 165/170/170/170/185°C.

Pression filière : 8 MPa

Nombre de tours par minute : 10

Débit : 2 kg/h.

Le film obtenu a une épaisseur de 200  $\mu\text{m}$ .

L'étape suivante consiste à plonger le film obtenu dans de l'eau à température ambiante pendant un temps de séjour de 5 minutes. Le film est alors séché à 40°C pendant 1 heure.

5 Les proportions massiques moyennes des composés après traitement sont les suivantes :

- charbon actif 52%
- copolymère éthylène propylène 26%
- polyoxyéthylène 22%.

10 Il est possible de métalliser à l'aluminium (par exemple: 0,5  $\Omega/\square$  les films obtenus avant ou après traitement, dans une machine à métalliser, à une pression de l'ordre de 0,01Pa ( $10^{-4}$  mbar).

La caractérisation physique des films obtenus, métallisés ou non, conduit aux données suivantes:

- 15
- élongation à la rupture (voir tableau ci-après)
  - tension de bobinage (noyau de 6 mm de diamètre) :  
0.05 g/ $\mu\text{m}$ /mm.
  - capacité électrochimique de 26 F/g d'électrode (mesurée via la pente de la courbe de décharge du supercondensateur, en mode intensiostatique.)
- 20
- surface spécifique "BET" inférieure à 1  $\text{m}^2/\text{g}$  de film à la sortie de l'extrusion, et surface spécifique "BET" de 28  $\text{m}^2/\text{g}$  de film après passage dans l'eau selon la méthode qui consiste à immerger l'électrode pendant cinq minutes environ.

25

### Exemple 2

Les proportions massiques des composés (poudres) de départ sont les suivantes :

- 30
- charbon actif 40% (de surface spécifique 1250  $\text{m}^2/\text{g}$ )
  - copolymère éthylène propylène 10%
  - polyoxyéthylène 50% (POE 300 000).

L'ensemble des constituants en poudre est mélangé de façon la plus homogène possible par mélange au moyen d'une extrudeuse baxis co-rotative de longueur 25D, avec deux zones de malaxage et trois zones de transport. La machine utilisée est une baxis de diamètre 19 mm et le profil de température

35 utilisé est le suivant : 160/170/180/190/200 °C

Pression filière : 10,5 MPa

Nombre de tours par minute : 400

Débit : 1.8 kg/h.

5 Les granulés obtenus sont introduits dans une monovis de longueur 30D pour une extrusion d'un primaire. La machine utilisée est une bivi de diamètre 30 mm et le profil de température utilisé est le suivant : 160/170/180/190/220°C.

Pression filière : 17,5 MPa

Nombre de tours par minute : 15

10 Débit : 2.5 kg/h. Le film obtenu a une épaisseur de 180 µm.

L'étape suivante consiste à plonger le film obtenu dans de l'eau à température ambiante pendant un temps de séjour de 5 minutes. Le film est alors séché à 40°C pendant 1 heure.

15 Les proportions massiques moyennes des composés après traitement sont les suivantes :

- charbon actif 60%
- copolymère éthylène propylène 15%
- polyoxyéthylène 25%

20 Il est alors possible de métalliser à l'aluminium (par exemple : 0,5 Ω/□ les films obtenus dans une machine à métalliser, à une pression de l'ordre de 0,01 Pa (10<sup>-4</sup> mbar).

La caractérisation physique des films obtenus, métallisés ou non, conduit aux données suivantes :

- 25 - élongation à la rupture (voir tableau ci-après)
- tension de bobinage (noyau de 6 mm de diamètre) : 0.05 g/µm/mm.
- capacité électrochimique de 26 F/g d'électrode selon la méthode décrite à l'exemple 1.
- 30 - surface spécifique "BET" inférieure à 1 m<sup>2</sup>/g de film à la sortie de l'extrusion, et surface spécifique "BET" de 60 m<sup>2</sup>/g de film après passage dans l'eau selon la méthode décrite à l'exemple 1.



Mesure de caractérisation mécanique des films obtenus

Température	Film	Allongement à la rupture (%)	Module d'élasticité (dN/mm <sup>2</sup> )	Force (MPa)
20°C	exemple 1	0.97	134	8.3
20°C	exemple 2	0.89	170	9.3
40°C	exemple 1	1.14	88	6.1
40°C	exemple 2	1.20	125	7.2
60°C	exemple 1	5.73	22	2.0
60°C	exemple 2	1.68	30	2.6

Exemple 3

Les proportions massiques des composés (poudres) de départ sont les suivantes :

- charbon actif 40% (charbon actif de surface spécifique 1250 m<sup>2</sup>/g)
- copolymère éthylène propylène 20%
- polyoxyéthylène 40% (POE 300 000).

L'ensemble des constituants en poudre est mélangé de façon la plus homogène possible par mélange au moyen d'une extrudeuse baxis co-rotative de longueur 40D, avec deux zones de malaxage et trois zones de transport. La machine utilisée est une baxis de diamètre 58 mm et le profil de température utilisé est le suivant: 50/120/120/110/110/100/100/120/120/150/170.

Pression filière : 8 MPa

Nombre de tours par minute : 85

Débit : 34 kg/h.

L'étape suivante consiste à plonger les granulés obtenus (2 mm/2 mm) dans de l'eau à température ambiante pendant un temps de séjour de 5 minutes. Le film est alors séché à 40°C pendant 1 heure.

Les proportions massiques moyennes des composés après traitement sont les suivantes :

- charbon actif 60%
- copolymère éthylène propylène 15%
- polyoxyéthylène 25%.

Les granulés obtenus présentent une surface développée de 30 m<sup>2</sup>/g.

REVENDECATIONS

1. Produit composite poreux de haute surface spécifique, caractérisé en ce qu'il est formé d'un matériau polymérique et d'une ou plusieurs charges de haute surface spécifique et en ce que ledit produit est  
5 susceptible d'être obtenu par extrusion.

2. Produit composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau polymérique comprend les élastomères ou polymères choisis dans le groupe constitué par les polyoléfines, éventuellement fluorées, les polymères acryliques, les polymères aromatiques, les polyamides, les  
10 polyimides, les polymères vinyliques à forte proportion de monomères d'éthylène.

3. Produit composite selon la revendication 2, caractérisé en ce que le matériau polymérique comprend les élastomères ou polymères choisis dans le groupe constitué par les polyéthylènes, les polypropylènes, les copolymères éthylène- $\alpha$ -oléfine.  
15

4. Produit composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge de haute surface spécifique est choisie dans le groupe constitué par le charbon actif, les particules minérales, les particules métalliques.

5. Produit composite selon la revendication 4, caractérisé en ce que la charge présente une surface spécifique comprise entre 300 et 3000  $m^2/g$ .  
20

6. Produit composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 20 % en poids de charge.

7. Produit composite selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend 30 à 90 % en poids de charge.  
25

8. Produit composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique "BET" supérieure à 10  $m^2/g$ , de préférence supérieure à 20  $m^2/g$ .

9. Produit composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un film.  
30

10. Produit composite selon la revendication 9, caractérisé en ce que le produit sous forme de film présente une résistance à la traction à la rupture supérieure à 4MPa, de préférence supérieure à 6 MPa à température ambiante.

11. Produit composite selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme de granulés.  
35

12. Procédé de préparation d'un produit composite poreux selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que :

a) on forme un mélange comprenant un ou plusieurs polymères insolubles, un ou plusieurs polymères solubles ou calcinables, une ou plusieurs charges à haute surface spécifique,

5 b) on extrude ledit mélange de façon à former un produit précurseur extrudé,

c) on élimine le ou les polymères solubles ou calcinables du produit précurseur extrudé pour former des pores,

d) on récupère le produit composite poreux.

10 13. Procédé de préparation selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'élimination de l'étape c) est effectuée par mise en contact du produit précurseur extrudé avec un solvant approprié.

14. Procédé de préparation selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'élimination de l'étape c) est effectuée en soumettant le produit précurseur extrudé à une calcination.

15 15. Procédé de préparation selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que l'extrusion de l'étape b) est effectuée en deux étapes :

i) on forme des granulés,

ii) les granulés obtenus sont extrudés sous forme de films.

20 16. Procédé de préparation selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que le rapport en poids polymère insoluble/polymère soluble ou calcinable est compris entre 0,1 et 5.

25 17. Produit précurseur composite extrudé utile notamment pour la réalisation du procédé selon l'une des revendications 12 à 16, comprenant un ou plusieurs polymères insolubles, un autre ou des autres polymères solubles ou calcinables, et une ou plusieurs charges à haute surface spécifique.

30 18. Electrode pour ensemble électrochimique tel que générateur électrochimique ou accumulateur, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un film de produit composite poreux selon la revendication 9 ou 10, de capacité électrochimique supérieure à 2 F/g, de préférence supérieure à 10 F/g et d'une matière électrochimiquement active.

19. Electrode pour supercondensateur ou condensateur, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un film de produit composite poreux selon la revendication 9 ou 10, caractérisée en ce que la capacité électrochimique est supérieure à 2 F/g, de préférence supérieure à 10 F/g.

35 20. Ensemble électrochimique notamment générateur électrochimique, condensateur ou supercondensateur comprenant deux électrodes selon la revendication 18 ou 19, et un séparateur imprégné d'un électrolyte.

21. Application des produits composites selon l'une des revendications 9 ou 10 pour le stockage électrochimique de l'énergie.

22. Application des produits composites selon l'une des revendications 9 ou 10 pour l'emballage, l'isolation.

5 23. Application des produits composites selon l'une des revendications 1 à 8, 11, pour la filtration sélective.

24. Application des produits composites selon l'une des revendications 9 ou 10 pour les procédés d'électrodialyse ou de déionisation capacitive.

10 25. Application des produits composites selon l'une des revendications 9 ou 10 pour le procédé d'électrolyse.

  
**ORIGINAL**

**CABINET REGIMBEAU**  
CONSEILS EN PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
26, Avenue Kléber  
75116 PARIS

### REVENDEICATIONS

1. Produit composite poreux de haute surface spécifique, caractérisé en ce qu'il est formé d'un matériau polymérique et au moins 20% d'une ou plusieurs charges de haute surface spécifique et en ce que  
5 ledit produit est susceptible d'être obtenu par extrusion.
2. Produit composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau polymérique comprend les élastomères ou polymères choisis dans le groupe constitué par les polyoléfines, les polymères acryliques, les polymères aromatiques, les polyamides, les polyimides, les  
10 polymères vinyliques à forte proportion de monomères d'éthylène.
3. Produit composite selon la revendication 2, caractérisé en ce que le matériau polymérique comprend les élastomères ou polymères choisis dans le groupe constitué par les polyéthylènes, les polypropylènes, les copolymères éthylène- $\alpha$ -oléfine.
- 15 4. Produit composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge de haute surface spécifique est choisie dans le groupe constitué par le charbon actif, les particules minérales, les particules métalliques.
5. Produit composite selon la revendication 4, caractérisé en ce  
20 que la charge présente une surface spécifique comprise entre 300 et 3000 m<sup>2</sup>/g.
6. Produit composite selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend 30 à 90 % en poids de charge.
7. Produit composite selon l'une des revendications précédentes,  
25 caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique "BET" supérieure à 10 m<sup>2</sup>/g.
8. Produit composite selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique « BET » supérieure à 20 m<sup>2</sup>/g.
9. Produit composite selon l'une des revendications précédentes,  
30 caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un film.
10. Produit composite selon la revendication 9, caractérisé en ce que le produit sous forme de film présente une résistance à la traction à la

rupture supérieure à 4MPa, de préférence supérieure à 6 MPa à température ambiante.

11. Produit composite selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme de granulés.

5 12. Procédé de préparation d'un produit composite poreux selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que :

a) on forme un mélange comprenant un ou plusieurs polymères insolubles, un ou plusieurs polymères solubles ou calcinables, une ou plusieurs charges à haute surface spécifique,

10 b) on extrude ledit mélange de façon à former un produit précurseur extrudé,

c) on élimine le ou les polymères solubles ou calcinables du produit précurseur extrudé pour former des pores,

d) on récupère le produit composite poreux.

15 13. Procédé de préparation selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'élimination de l'étape c) est effectuée par mise en contact du produit précurseur extrudé avec un solvant approprié.

20 14. Procédé de préparation selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'élimination de l'étape c) est effectuée en soumettant le produit précurseur extrudé à une calcination.

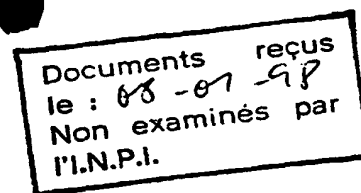
15. Procédé de préparation selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que l'extrusion de l'étape b) est effectuée en deux étapes :

i) on forme des granulés,

25 ii) les granulés obtenus sont extrudés sous forme de films.

16. Procédé de préparation selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que le rapport en poids polymère insoluble/polymère soluble ou calcinable est compris entre 0,1 et 5.

30 17. Produit précurseur composite extrudé utile notamment pour la réalisation du procédé selon l'une des revendications 12 à 16, comprenant un ou plusieurs polymères insolubles, un autre ou des autres polymères solubles ou calcinables, et une ou plusieurs charges à haute surface spécifique.



18. Electrode pour ensemble électrochimique tel que générateur électrochimique ou accumulateur, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un film de produit composite poreux selon la revendication 9 ou 10, de capacité électrochimique supérieure à 2 F/g, de préférence supérieure à 10 F/g et  
5 d'une matière électrochimiquement active.

19. Electrode pour supercondensateur ou condensateur, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un film de produit composite poreux selon la revendication 9 ou 10, caractérisée en ce que la capacité électrochimique est supérieure à 2 F/g, de préférence supérieure à 10 F/g.

10 20. Ensemble électrochimique notamment générateur électrochimique, condensateur ou supercondensateur comprenant deux électrodes selon la revendication 18 ou 19, et un séparateur imprégné d'un électrolyte.

21. Application des produits composites selon l'une des  
15 revendications 9 ou 10 pour le stockage électrochimique de l'énergie.

22. Application des produits composites selon l'une des revendications 9 ou 10 pour l'emballage, l'isolation.

23. Application des produits composites selon l'une des revendications 1 à 8, 11, pour la filtration sélective.

20 24. Application des produits composites selon l'une des revendications 9 ou 10 pour les procédés d'électrodialyse ou de déionisation capacitive.

25. Application des produits composites selon l'une des revendications 9 ou 10 pour le procédé d'électrolyse.

